

# Ensayo de equipo de infrarrojo en línea de clasificación de cítricos (mandarinas y naranjas) según su calidad interna

## Resumen

Se ha estudiado la fiabilidad de un equipo NIR para determinación de calidad interna en línea, mediante ensayos con mandarinas y naranjas.

El equipo, un sistema comercial, estaba situado en la nave de envasado de una empresa productora. Tras clasificar las muestras, fueron llevadas al laboratorio y se cuantificaron sus valores de contenido en sólidos solubles y acidez mediante los procedimientos de referencia.

Se estudió la influencia de la posición de las muestras en la máquina NIR, la temperatura y el modelo de calibración interno usado. Se concluye que es esencial una correcta calibración del equipo para cada tipo de producto.

**Palabras clave:** Técnicas no destructivas, Infrarrojo cercano, Transmitancia, Azúcar, Ácidos.

## Abstract

**Test of on-line NIR equipment of citrus classification according to its internal quality.** The reliability of a specific unit of commercial on-line NIR equipment for measuring the internal quality of citrus was studied to verify its actual performance. Mandarins and oranges were measured at the packing house with the optical commercial equipment; following reference tested in the laboratory for soluble solids and acidity. The repeatability and the reproducibility (position, temperature and calibration set) was studied. Proper calibration of the equipment's software using sample calibration sets with wide ranges was essential for obtaining reliable results.

**Key words:** Non-destructive techniques, NIR transmittance, intact fruit, sugar, acidity.

M.T. RIQUELME, P. BARREIRO, J. ORTIZ-CAÑAVATE, C. VALERO.

Laboratorio de Propiedades Físicas y Técnicas Avanzadas en Agroalimentación (LPF-Tag). Dpto. Ing. Rural. E.T.S.I. Agrónomos (UPM). Madrid.

## Introducción. Objetivos

Desde hace años, la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) está siendo aplicada en diferentes campos como agricultura, procesado de alimentos, industria química, productos farmacéuticos, etc. El progreso instrumental, la automatización y la incorporación de ordenadores en la adquisición y control de los datos, han permitido la obtención rápida de gran cantidad de datos. En este contexto, el uso de análisis multivariante es imprescindible para permitir la extracción de información útil según se ha expresado en varias revisiones (FEUDALE *et al.*, 2002; ROGGO *et al.*, 2007).

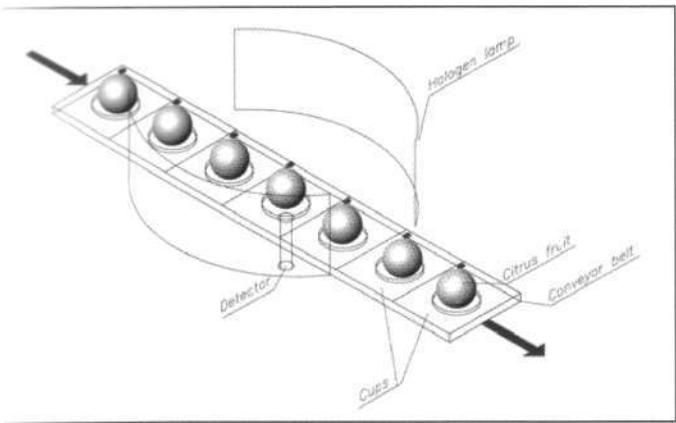
En fruticultura, las propiedades ópticas están siendo cada vez más utilizadas para analizar la calidad interna de frutas, como han demostrado diversos investigadores: manzanas (HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2003; LAMERTYN *et al.*, 2000; PEIRS *et al.*, 2003; YAN-DE *et al.*, 2007), nectarinas (Costa *et al.*, 1999), kiwis (SCHAARE & FRASER, 2000), melones y piñas (GUTHRIE & WEDDING, 1998). Sin embargo, en el caso de los cítricos, la espectroscopia NIR sólo ha

sido más ampliamente estudiada en el caso de las mandarinas, probablemente debido a su compleja estructura (FRASER *et al.*, 2003; GREENSILL & WALSH, 2002; HERNÁNDEZ-GÓMEZ *et al.*, 2006; MIYAMOTO *et al.*, 1998).

Los cítricos son de las frutas más consumidas del mundo, por lo tanto la necesidad de controlar su calidad interna ha conducido a las industrias a implantar nuevas tecnologías, especialmente transmitancia NIR en mandarinas. Existen diversos estudios sobre transmitancia para analizar el contenido de sólidos solubles (KAWANO *et al.*, 1993), acidez (MIYAMOTO *et al.*, 1998); analizándose el efecto sobre las medias de diversos factores: piel (FRASER *et al.*, 2003), temperatura, variedad o madurez (MIYAMOTO *et al.*, 1998).

Algunas industrias hortofrutícolas ya cuentan con sensores ópticos instalados en línea para inspeccionar la calidad de los productos de forma no destructiva y rápida, como medio para alcanzar los estándares exigidos por los distribuidores multinacionales (FRASER *et al.* 2003; KRIVOSHIEV *et al.* 2000). Existe en el mercado una gran varie-

FIGURA 1. Dibujo esquemático del equipo comercial NIR ensayado para cítricos.



dad de equipos en línea, que trabaja en el modo de transmisión, basado en fuentes de luz convencionales (lámpara halógena) o láseres (NICOLAÏ *et al.*, 2007); sin embargo, la ausencia de información técnica, y de ensayos de referencia que verifiquen la fiabilidad de dichos equipos, plantea la necesidad de desarrollar trabajos de investigación que lo ratifiquen. Recientemente, HUANG *et al.* (2008) han presentado una revisión que demuestra la evolución de la técnica de NIR hasta el desarrollo del equipo en línea para clasificación de alimentos y bebidas, con un amplio apartado dedicado a frutas y hortalizas.

Sin embargo, existen pocos trabajos sobre transmisión de la luz en cítricos; así el objetivo principal de este trabajo es evaluar la capacidad de estimación de un equipo de infrarrojo instalado en una línea de manipulación para la medida de la calidad interna de cítricos (naranjas y mandarinas). Uno de los aspectos más novedosos de este trabajo radica en que los ensayos se realizaron en instalaciones hortofrutícolas, bajo las condiciones habituales y abordando los problemas a los que normalmente se enfrentan los usuarios; mientras que los ensayos de referencia pertinentes se llevaron a cabo en el LPF-TAG de la UPM. Otro reto fue trabajar con frutos de fisiología y estructura compleja, tanto interiormente como por la existencia de una epidermis gruesa.

### Materiales y métodos

Los experimentos se desarrollaron en dos periodos diferentes, con 288 mandarinas “Nadercott” y 204 naranjas “Lanelate”, abarcando un amplio rango de variabilidad. Las muestras se ensayaron a temperatura ambiente en torno a 20°C.

#### Equipo óptico

Los primeros ensayos se realizaron en colaboración con una cooperativa citrícola de Valencia, en la cual estaba

CUADRO 1. Datos técnicos proporcionados por el fabricante.

Tª fruta	5–40°C
SSC	SEP=0,5°Brix Rango efectivo 3–20°Brix
Acidez	SEP=10% Rango efectivo 0,2–3,0 meq/10ml
Ancho cazoleta	152 mm
Velocidad línea	18–45 m/min
Fuente de alimentación	380V three-phase 220 single-phase 50/60 Hz + Ground + Neutral
Consumo	Sensor and Control: 1500 VA(max)/Unit

ubicado el equipo óptico, que fue modificado y calibrado de acuerdo con los objetivos de la cooperativa. El equipo consta de un sistema óptico con iluminación halógena situada a ambos lados de la línea transportadora de fruta y un detector instalado bajo la línea y centrado respecto a la fuente de luz, capaz de registrar la transmisión NIR en el rango espectral 650–970 nm (Figura 1).

Las muestras (frutas intactas) fueron colocadas manualmente en cazoletas individuales y pasadas a través del equipo en línea NIR gracias a la línea



Algunas de las muestras de mandarinas ensayadas.



Presentación de las muestras en las cazoletas de entrada de la máquina.

transportadora, con una velocidad de seis frutos por segundo. Los parámetros de salida proporcionados por el equipo son el valor medio del fruto tanto de sólidos solubles ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) como de acidez ( $\text{meq}/10\text{ml}$ ). Sin embargo, los espectros de la absorbancia no eran accesibles, siendo el fabricante responsable de la calibración y del manteni-

miento del equipo. El Cuadro 1 muestra otros datos técnicos del equipo ensayado en línea.

#### Ensayos de referencia

Los datos espectrales, registrados *insitu* con el equipo comercial, se complementan con ensayos de referencia realizados

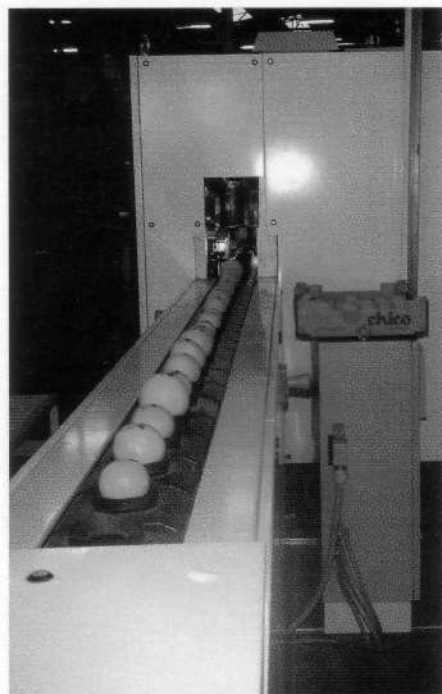
en el laboratorio del LPF-Tag (UPM, Madrid), donde se trasladaron las muestras inmediatamente. El zumo fue extraído mediante un exprimidor mecánico, realizando tres repeticiones de cada parámetro. El refractómetro digital fue utilizado para medir el contenido en sólidos solubles como indicador de dulzor (SSC,  $^{\circ}\text{Brix}$ ,  $\pm 0,1^{\circ}\text{Brix}$ ). La acidez total variable (AT,  $\text{meq}/10\text{ml}$ ,  $\pm 0,15\%$ ) fue determinada con un valorador automático utilizando NaOH (0.1 N) hasta  $\text{pH}=8$  y diluyendo 2 ml de zumo en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

#### Análisis de datos

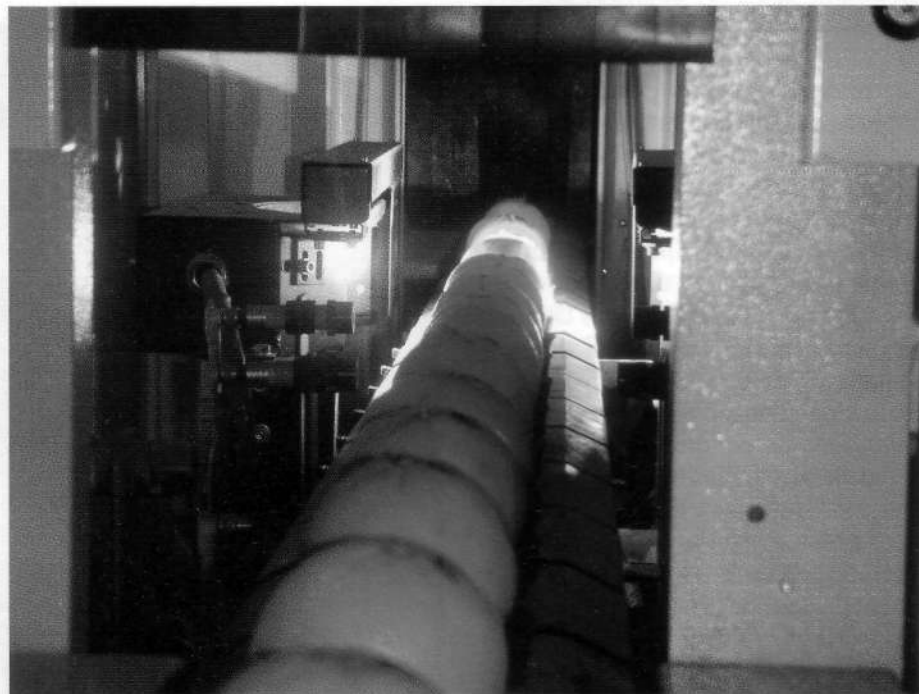
Para analizar la fiabilidad del equipo se empleó un software para Windows (versión 6.1; Statsoft, Tulsa, OK, USA), realizándose estudios tanto de repetitividad como de reproducibilidad (posición del fruto, configuración de calibración, temperatura) de las medidas, así como la exactitud del modelo según los datos estimados mediante calibración externa.

### Resultados y discusión

El número de frutos ensayados ( $n$ ) junto con sus características estadísticas (medias, rangos, desviaciones estándar)



La máquina no estaba integrada en la línea de clasificación.



Detalle del interior de la máquina, donde se aprecia el sistema de iluminación.



dar) se muestran en el *Cuadro 2*, para las especies ensayadas.

*Repetibilidad*

La repetibilidad de funcionamiento del equipo se ha analizado mediante el cálculo del error típico (SE) de los parámetros analizados, evaluada a partir del cálculo de la desviación estándar (SE), siendo suficientemente buenos: mandarinas 0,15 °Brix y 0,04 meq/10ml y naranjas: 0,15 °Brix y 0,02 meq/10ml. De acuerdo con estos resultados, la repetibilidad para la acidez es mejor que para SSC en ambas especies; sin embargo, en el caso de la acidez el rango medido por el equipo es muy estrecho (0,6 mandarinas; 0,4 naranjas) inferior a los valores reales (1,5 mandarinas; 1,5 naranjas). HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2003) realizó un estudio de la capacidad de repetición de un equipo NIR para manzanas, obteniendo errores de repetición (SE) de 0,073°Brix, muy similar a los valores obtenidos en nuestra investigación.

*Reproducibilidad*

Se comprobó el efecto de diversos factores externos sobre la reproducibilidad de la medida, por lo que se aplicó el estudio del análisis de varianza (ANOVA) y de la correlación entre los grupos estudiados. En el *Cuadro 3*, se muestra un resumen de los resultados del test de significación del ANOVA.

La posición de la fruta sobre la línea transportadora no influye la capacidad de predicción de los modelos, con excepción de la acidez en el caso de las mandarinas ( $p<0,05$ ). Las correlaciones (R) obtenidas entre los resultados obtenidos de las tres posiciones ensayadas fueron satisfactorias tanto para mandarinas (0,83-0,93 para azúcares y 0,89-0,93 para acidez) como para naranjas (0,94-0,97 para azúcares y 0,89-0,95 para acidez). Los sesgos obtenidos oscilaron en mandarinas entre -0,75 y -0,88 para °Brix, de -0,13 a -0,2 para acidez; naranjas, de -1,25 a -1,49 para °Brix y de -0,02 a -0,04 para acidez.

**CUADRO 2.** Características de las muestras (mandarinas y naranjas) ensayadas, tanto en el estudio de calibración como en validación: equipo en línea (sensor) y técnicas de laboratorio (referencia).

			Calibración		Validación	
			Referencia	Sensor	Referencia	Sensor
Mandarinas 'Nadorcott'	n		165	165	118	118
	SSC (°Brix)	Min/Max	11,4/16,6	11,0/15,9	11,2/14,3	10,5/13,5
		Media±SD	14,04±0,94	13,50±0,81	13,04±0,67	12,21±0,63
	AT (meq/10ml)	Min/Max	1,4/3,3	0,8/1,6	0,7/2,2	0,8/1,4
		Media±SD	2,20±0,37	1,23±0,15	1,26±0,24	1,10±0,12
Naranjas 'Orange11'	n		84	84	120	120
	SSC (°Brix)	Min/Max	9,0/15,3	9,8/15,8	10,5/14,6	9,2/13,0
		Media±SD	11,42±1,08	12,21±0,96	12,38±0,88	11,14±0,81
	AT (meq/10ml)	Min/Max	2,5/5,0	0,9/1,7	0,8/2,3	1,0/1,4
		Media±SD	3,44±0,58	1,14±0,18	1,23±0,25	1,19±0,10

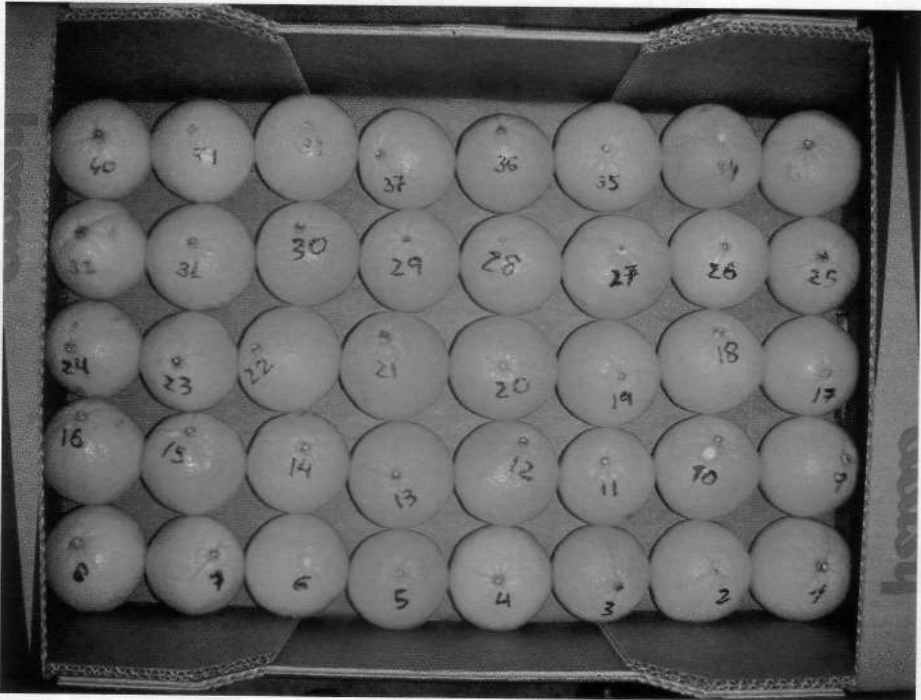
**CUADRO 3.** Resumen de los resultados obtenidos en test de significación del ANOVA en el estudio de la reproducibilidad de la medida.

Especie	Parámetro	Temperatura	Posición fruta	Configuración calibración
Mandarinas n=284	SSC (°Brix)	NS	NS	*
	AT(meq/10ml)	*	*	****
Naranjas n=204	SSC (°Brix)	*	NS	****
	AT (meq/10ml)	NS	NS	****

NS no significativo si  $p>0,05$  y \*, \*\*\*\* Significativo si  $p<0,05$  o  $p<0,00001$  respectivamente.

Las correlaciones obtenidas entre las distintas configuraciones de calibración (modelos) utilizadas en el equipo óptico para la obtención de los espectros, dieron lugar a altos coeficientes de

correlación ( $R>0,80$ ) en ambas especies ensayadas tanto para SSC (°Brix) como para acidez (meq/10ml). Sin embargo, un análisis de la variación demuestra diferencias significativas ( $p<0,05$ ). En



Algunas de las muestras de naranjas ensayadas.

estas circunstancias, la elección del archivo adecuado de calibración es muy importante en el resultado final.

Los resultados obtenidos por el sensor a ambas temperaturas (20°C y 10°C) fueron muy similares, según demuestran las correlaciones obtenidas entre ambas temperaturas ensayadas:  $r = 0,95$  para SSC y  $0,87$  para acidez en el caso de las mandarinas, y para naranjas  $0,99$  para SSC y  $0,98$  para acidez. Aunque las temperaturas estudiadas están dentro del rango recomendado por el fabricante del equipo (*Cuadro 1*), existen algunas diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) para la acidez en mandarinas y SSC en naranjas.

En resumen al estudio de reproducibilidad de la medida, los resultados del test de significación del ANOVA (*Cuadro 3*) confirman que la temperatura y posición de los frutos apenas influyen significativamente en las determinaciones.

#### Calibración externa

Los resultados de calibración y validación se muestran en el *Cuadro 4*. Para el análisis de la precisión de SSC se obtuvieron unos coeficientes de correlación bastante aceptables ( $\approx 0,85$ ). Al estudiar el error de predicción del modelo se obtuvieron valores bajos, que mejoraron de forma sensible al corregir el sesgo; incluso alcanzándose un RPD próximo a 2 (1,97 mandarinas, 2,00 naranjas), lo cual significa que es posible obtener una predicción cuantitativa aceptable. Sin embargo, en el caso de la acidez, las correlaciones obtenidas presentaron valores extremadamente bajos ( $\leq 0,3$ ).

Los resultados sugieren que el sensor proporciona una estimación razonable de la calidad interna de la fruta cítrica en cuanto a SSC (°Brix) principalmente en mandarinas, aunque los valores obtenidos están dentro de los valores establecidos por el fabricante de dicho equipo (*Cuadro 1*). Los resultados desfavorables en el caso de las naranjas pueden estar influenciados por el grosor de la piel.

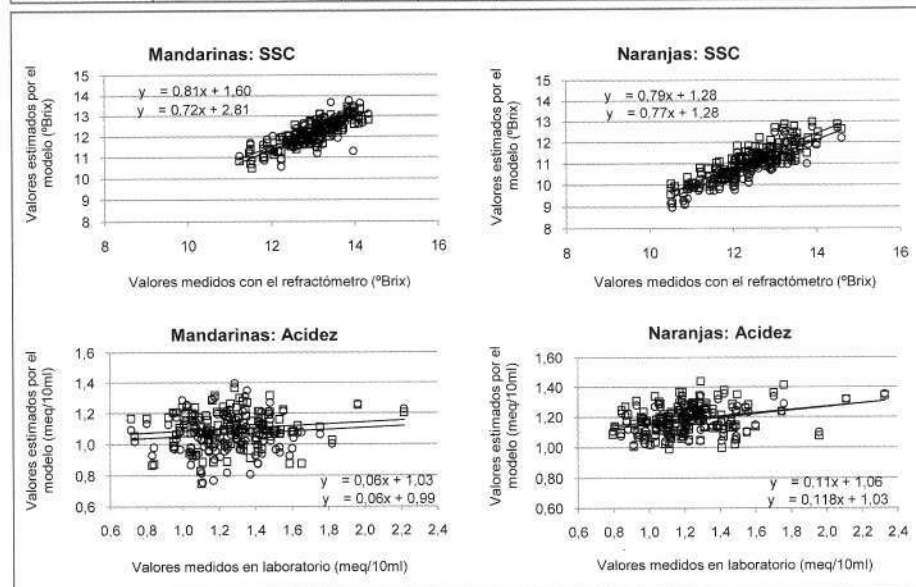
Se estudió también la capacidad del equipo para clasificar los frutos en dos categorías comerciales, utilizando el índice de madurez ( $IM = SSC/AT$ ), parámetro de calidad utilizado mundialmente en la comercialización de los cítricos; estableciendo así  $IM < 13$  para mandarinas y  $IM < 8$  para naranjas. El *Cuadro 5* muestra los porcentajes de frutos bien clasificados para las especies estudiadas, alcanzándose un porcentaje bastante aceptable en naranjas (75%) y valores más pobres en mandarinas (52%). Estos resultados podrían tener su origen en la mala estimación de la acidez en este equipo, factor que tiene una gran influencia en el cálculo del índice de madurez.

## Conclusiones

La repetibilidad y reproducibilidad de las medidas indican que el uso del equipo NIR instalado en línea es fiable para el contenido en sólidos (°Brix). El equipo podría servir para

CUADRO 4. Resultados de calibración y validación para ambas especies.

		R	SEC	SEP	RPD	BIAS	SEPc	RPDc
Mandarinas	SSC (°Brix)	0,86	0,69	0,91	0,74	-0,84	0,34	1,97
	AT (meq/10ml)	0,12	1,04	0,30	0,80	-0,16	0,25	0,96
Naranjas	SSC (°Brix)	0,87	0,80	1,32	0,67	-1,25	0,44	2,00
	AT (meq/10ml)	0,27	2,36	0,24	1,04	0,04	0,24	1,04



CUADRO 5. Clasificación de las mandarinas y naranjas en dos categorías comerciales de acuerdo con el índice de madurez (IM). Porcentajes referidos a frutos bien clasificados.

Mandarinas	IM<13	IM>13	
IM<13	47	34	57%
IM>13	33	26	45%
%Total			52%

Naranjas	IM<8	IM>8	
IM<8	28	14	67%
IM>8	12	48	80%
%Total			75%

Nota: individuos observados en filas, estimados en columnas.

clasificar cítricos en función del contenido de sólidos solubles (°Brix), pero no para acidez (meq/10ml).

Se estudió la capacidad de los modelos de calibración para clasificar los cítricos ensayados (mandarinas y naranjas) en dos categorías comerciales, obteniéndose un porcentaje final de frutos correctamente clasificados, próximo a 81% en función del contenido en sólidos solubles.

## Agradecimientos

El trabajo de investigación presentado en este congreso fue realizado en la Universidad Politécnica de Madrid, gracias a la concesión de dos proyectos de investigación: "OPTICAM" (07G/0014/2003-1) financiado por la Comunidad de Madrid, Dir. Gral. Universidades e In-

vestigación; y "OPTISCAN" (AGL2004-03659/ALI) financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT), Plan Nacional I+D; ambos proyectos bajo la acción de TAGRALIA. Agradecer también a la empresa española "Martina-varro S.A." por su colaboración en el desarrollo de la investigación al ceder sus instalaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

- G. COSTA, M. NOFERINI, C. ANDREOTTI, F. MAZZOTI. 1999. Non-destructive determination of soluble solids and flesh firmness in nectarines by near infrared spectroscopy. In: Contents of near infrared spectroscopy: Proceedings of the 9th International conference. Verona (Italia). Ed. A.M.C. Davies and R. Giangiamoco, 863-866.
- R.N. FEUDALE, N.A. WOODY, H. TAN, A.J. MYLES, S.D. BROWN, J. FERRÉ. 2002. Transfer of multivariate calibration models: a review. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 64: 181-192.
- D.V.G. FRASER, R.B. JORDAN, R. KUNNEMEYER, V.A. MCGLOONE. 2003. Light distribution inside

- mandarin fruit during internal quality assessment by NIR spectroscopy. *Postharvest Biol. Technol.*, 27: 185-196.
- C.V. GREENSILL, K.B. WALSH. 2002. Calibration transfer between miniature photodiode array-based spectrometers in the near infrared assessment of mandarin soluble solids content. *J. of Near Infrared Spectrosc.*, 10: 27-35.
- J. GUTHRIE, B. WEDDING. 1998. Robustness of NIR calibration for soluble solids in intact melon and pineapple. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 6: 259-265.
- A. HERNÁNDEZ-GÓMEZ, Y. HE, A. GARCÍA. 2006. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using VIS/NIR-spectroscopy techniques. *J. Food Eng.*, 77: 313-319.
- N. HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, S. LURON, J.M. ROGER, V. BELLON-MAUREL. 2003. Robustness of models based on NIR spectra for sugar content prediction in apples. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 11: 97-107.
- H. HUANG, H. YU, H. XU, Y. YING. 2008. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. *J. Food Eng.*, 87(3): 303-313.
- S. KAWANO, T. FUJIWARA, M. IWAMOTO. 1993. Nondestructive determination of sugar content in Satsuma Mandarin using Near Infrared (NIR) transmittance. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 62(2): 465-470.
- G.P. KRIVOSHIEV, R.P. CHALUCOVA, M.I. MOUKAREV. 2000. A possibility for elimination of the interference from peel in nondestructive determination of the internal quality of fruit and vegetables by VIS/NIR spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technol.*, 33(5): 344-353.
- J. LAMERTYN, A. PEIRS, J. DE-BAERDEMAEKER, B. NICOLAÏ. 2000. Light penetration properties of NIR radiation in fruit with respect to non-destructive quality assessment. *Postharvest Biol. Technol.*, 18: 121-132.
- W.M. MILLER, M. ZUDE. 2002. Non-destructive Brix sensing of Florida grapefruit and honey tangerine. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 115: 56-60.
- K. MIYAMOTO, M. KAWAUCHI, T. FUKUDA. 1998. Classification of high acid fruits by partial least squares using the near infrared transmittance spectra of intact Satsuma mandarins. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 6: 267-271.
- B.M. NICOLAÏ, K. BEULLENS, E. BOBELYN, A. PEIRS, W. SAEYS, K.I. THERON, J. LAMMERTYN. 2007. Non-destructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biol. Technol.*, 46(1): 99-118.
- A. PEIRS, N. SCHEERLINCK, B. NICOLAÏ. 2003. Temperature compensation for near infrared reflectance measurement of apple fruit soluble solids contents. *Postharvest Biol. Technol.*, 30: 233-248.
- Y. ROGGO, P. CHALUS, L. MURER, C. LEMA-MARTINEZ, A. EDMOND, N. JENT. 2007. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *J. Pharm. Biom. Anal.*, 44: 683-700.
- P.N. SCHAARE, D.G. FRASER. 2000. Comparison of reflectance, interreflectance and transmission modes of visible-near infrared spectroscopy for measuring internal properties of kiwifruit (*Actinidia chinensis*). *Postharvest Biol. Technol.*, 20: 175-184.
- L. YAN-DE, Y. YI-BIN, F. XIA-PING, L. HUIZHAN. 2007. Experiments on predicting sugar content in apples by FT-NIR Technique. *J. Food Eng.*, 80: 986-989.